

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2001年7月19日 (19.07.2001)

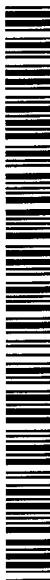
PCT

(10)国際公開番号  
WO 01/51562 A1

(51)国際特許分類: C08L 63/00, C08K 5/5399, 3/22, 3/36, H01L 23/29  
(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 多田祐二 (TADA, Yuji) [JP/JP]. 中野真司 (NAKANO, Shinji) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP01/00083  
(22)国際出願日: 2001年1月11日 (11.01.2001)  
(25)国際出願の言語: 日本語  
(26)国際公開の言語: 日本語  
(30)優先権データ:  
特願2000-6658 2000年1月14日 (14.01.2000) JP  
特願2000-310562 2000年10月11日 (11.10.2000) JP  
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒540-0021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).  
(74)代理人: 三枝英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).  
(81)指定国(国内): KR, US.  
(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION AND ELECTRONIC PART

(54)発明の名称: エポキシ樹脂組成物及び電子部品

WO 01/51562 A1

(57) Abstract: An epoxy resin composition which comprises (A) an epoxy resin, (B) a compound having a phenolic hydroxyl group, (C) a bridged phenoxyphosphazene compound, and (D) a particulate inorganic filler, the amount of the ingredient (C) being 0.01 to 30 wt.% based on the total amount of the ingredients (A), (B), and (C) and the amount of the ingredient (D) being 60 to 98 wt.% based on the total amount of the ingredients (A), (B), (C), and (D). The epoxy resin composition and the molded object formed therefrom are halogen-free and antimony-free and have excellent flame retardancy. When this epoxy resin composition is used to encapsulate an electronic part element such as an LSI or VLSI, an electronic part excellent in various properties including heat resistance, moisture resistance, and high-temperature impact resistance is obtained.

[続葉有]



## (57) 要約:

本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール性水酸基を含有する化合物、(C) 架橋フェノキシホスファゼン化合物及び(D) 無機充填剤粉末を含有し、(C) 成分の配合量が(A)、(B) 及び(C) 成分の合計量に対して0.01～30重量%であり、且つ(D) 成分の配合量が(A)、(B)、(C) 及び(D) 成分の合計量に対して60～98重量%であるエポキシ樹脂組成物である。本発明のエポキシ樹脂組成物及び成形体は、ハロゲンフリー及びアンチモンフリーで優れた難燃性を備えている。本発明のエポキシ樹脂組成物を用いてLSI、超LSI等の電子部品用素子を封止することにより、耐熱性、耐湿性、耐熱衝撃性等の諸性能に優れた電子部品が得られる。

## 明 細 書

## エポキシ樹脂組成物及び電子部品

技 術 分 野

本発明は、エポキシ樹脂組成物及び電子部品に関する。

5

背 景 技 術

エポキシ樹脂は、電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート成形によって製造された成形品との接着性等の諸特性にバランスがとれているため、更に他の成分の配合により種々の特性が付与されたエポキシ樹脂組成物が得られるため、電気・電子材料、封止材料、塗料、接着剤、土木・建築材料、航空・宇宙用複合材料等の幅広い分野に利用されている。

例えば、LSI、超LSI等の電子部品用素子の封止材料として、従来より金属、セラミックス、フェノール樹脂、シリコーン樹脂等が使用されてきたが、経済性、生産性及び物性のバランスが優れていることから、近年エポキシ樹脂が多用されている。

一方、LSI、超LSI等を有する電子部品は、安全性確保のためUL規格に合致する難燃性を備えていることが義務づけられている。そこで、エポキシ樹脂にハロゲン化合物、三酸化アンチモン、金属水酸化物等の難燃剤が配合されている。

しかしながら、エポキシ樹脂にハロゲン化合物を配合すると、エポキシ樹脂成形体の燃焼時に有毒ガスや有毒化合物が発生するという欠点がある。

また、三酸化アンチモンは発癌性物質であると考えられて 5 いるので、その使用は好ましくない。更に、エポキシ樹脂に三酸化アンチモンを配合すると、エポキシ樹脂成形体の耐アーク性を低下させ絶縁性が悪くなる

また、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物は、これらをエポキシ樹脂に多量に添加しないと所定の難燃性を発現できないことから、得られる 10 エポキシ樹脂成形体の機械的強度を低下させるという問題がある。

これらの問題を解決するため、赤リン、リン酸エステル、有機リン化合物等のリン系化合物をエポキシ樹脂に 15 配合する技術が開発されている。

特開平 8 - 1 0 0 1 0 8 号公報、特開平 8 - 1 5 1 4 2 7 号公報、特開平 8 - 1 5 1 5 0 5 号公報及び特開平 1 0 - 2 8 7 7 9 5 号公報は、赤リンが配合された難燃性エポキシ樹脂組成物を開示する。しかしながら、赤リンは微量の水分と反応し、ホスフィンや腐食性のリン酸を生ずるため、赤リンが配合された難燃性エポキシ樹脂組成物は耐湿性の点で問題がある。そのため上 20

記難燃性エポキシ樹脂組成物を、優れた耐湿性が要求される半導体封止材の用途に使用できない。また、赤リン粒子を水酸化アルミニウム、熱硬化性樹脂等で被覆した赤リンを用いても、微量の水分と反応し、ホスフィンや  
5 腐食性のリン酸を生ずるのが避けられず、耐湿性は未だ不充分である。

特開平11-43536号公報は、リン酸エステルが配合された難燃性エポキシ樹脂組成物を開示する。しかしながら、リン酸エステルは、耐湿性が悪く、上記難燃性エポキシ樹脂組成物を半導体封止材の用途に使用できない。  
10

特開平4-11662号公報、特開平5-  
230340号公報、特開平5-214068号公報、  
特開平6-80765号公報及び特開平8-  
15 188638号公報は、有機リン化合物が配合された難燃性エポキシ樹脂組成物を開示する。しかしながら、これらの特許公報で使用されている有機リン化合物は、毒性の点で問題がある。また、これら特許公報に開示されているエポキシ樹脂組成物を成形した得られる成形体は、  
20 耐熱性及び耐湿性が不充分である。

更に、ホスファゼン系化合物が難燃剤として配合されたエポキシ樹脂組成物が知られている。例えば、特開昭

6 1 - 1 2 0 8 5 0 号公報、特開昭 6 3 - 3 4 9 号公報、  
特公平 6 - 5 3 7 8 7 号公報及び特開平 1 0 -  
2 5 9 2 9 2 号公報は、フェノキシホスファゼン化合物  
が配合された難燃性エポキシ樹脂組成物を開示する。ま  
た、特開昭 6 2 - 1 0 9 3 4 6 号公報及び日本特許第 2  
8 5 7 4 4 4 号は、フッ素含有ホスファゼン系化合物が  
配合されたエポキシ樹脂組成物を開示する。

しかしながら、これらホスファゼン系化合物が配合さ  
れたエポキシ樹脂組成物は、超 L S I 等の半導体の封止  
材料に要求される耐熱性、耐熱衝撃性、耐ハンダクラック  
性（ハンダ耐熱性）及び耐湿性を全て満足するもので  
はない。

超 L S I 等の半導体の封止材料に要求される耐熱性、  
耐熱衝撃性、耐ハンダクラック性及び耐湿性の性能を全  
て満足し、半導体封止材料に好適に使用され得るエポキ  
シ樹脂組成物の開発が要望されている。

### 発明の開示

本発明の 1 つの目的は、環境保護の観点からハロゲン  
フリー及びアンチモンフリーで優れた難燃性を備えたエ  
ポキシ樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の 1 つの目的は、電子部品用素子、特に超  
L S I 等の半導体の封止材料に要求される優れた耐熱性、

耐熱衝撃性、耐ハンダクラック性及び耐湿性を備えたエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の一つの目的は、エポキシ樹脂組成物を用いて半導体等の素子を封止した電子部品を提供すること  
5 にある。

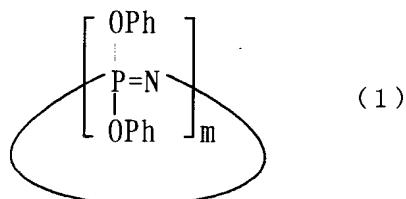
本発明のその他の特徴は以下の記載により明らかにする。

本発明者らは、上記の従来技術の欠点を解決するため  
に銳意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂組成物に (C)  
10 成分である架橋ホスファゼン化合物及び (D) 成分であ  
る無機充填剤粉末を特定割合で配合することにより上記  
の目的を達成し得るエポキシ樹脂組成物が得られること  
を見い出し、本発明を完成するに至った。

本発明によれば、(A) エポキシ樹脂、(B) フェノ  
15 ール性水酸基を含有する化合物、ユリア樹脂及びメラミ  
ン樹脂からなる群から選ばれた少なくとも 1 種、(C)  
架橋フェノキシホスファゼン化合物並びに (D) 無機充  
填剤粉末を含有し、(C) 成分の配合量が (A) 、  
(B) 及び (C) 成分の合計量に対して 0.01 ~ 3.0  
20 重量 % であり、且つ (D) 成分の配合量が (A) 、  
(B) 、(C) 及び (D) 成分の合計量に対して 6.0 ~  
9.8 重量 % であるエポキシ樹脂組成物が提供される。

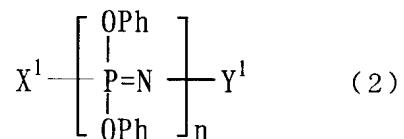
本発明によれば、(B)成分がフェノール性水酸基を含有する化合物である上記のエポキシ樹脂組成物が提供される。

本発明によれば、(C)成分の架橋フェノキシホスフ  
5 アゼン化合物が、一般式(1)



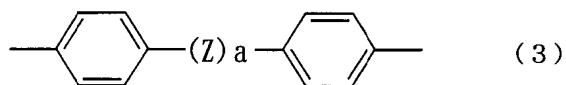
[式中 m は 3 ~ 25 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。]

で表される環状フェノキシホスファゼン及び一般式  
(2)



15 [式中 X¹ は基 - N = P (OPh)₃ 又は基 - N = P (O)OPh を示し、Y¹ は基 - P (OPh)₄ 又は基 - P (O) (OPh)₂ を示す。n は 3 ~ 1000 の整数を示す。Ph は前記に同じ。]

で表される直鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のホスファゼン化合物が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び一般式(3)



[式中 Z は  $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$  又は  
 $-O-$  を示す。a は 0 又は 1 を示す。]

5 で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少  
なくとも 1 種の架橋基により架橋されてなる化合物であ  
って、(a) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル  
基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在し、(b) フェニ  
ル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び/  
10 又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に 50 ~  
99.9% であり、且つ(c) 分子内にフリーの水酸基  
を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物であ  
る上記のエポキシ樹脂組成物が提供される。

本発明によれば、上記のエポキシ樹脂組成物を用いて  
15 電子部品用素子を封止して得られる電子部品が提供され  
る。

本発明によれば、全体又は一部が、上記のエポキシ樹  
脂組成物を成形して得られる成形体から構成される電子  
部品が提供される。

#### 20 (A) 成分

本発明において用いられる(A)成分のエポキシ樹脂  
としては、電子部品用エポキシ樹脂成形材料で一般に使

用されているエポキシ樹脂である限り、公知のエポキシ樹脂を広く使用できる。

このようなエポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂等のフェノール類とアルデヒド類の反応により得られるノボラック型エポキシ樹脂；ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-AD型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル等のアルキル置換ビフェノール型エポキシ樹脂；トリス(ヒドロキシフェニル)メタン型エポキシ樹脂等のフェノール類とエピクロルヒドリンの反応により得られるフェノール型エポキシ樹脂；トリメチロールプロパン、オリゴプロピレングリコール、水添ビスフェノール-A等のアルコールとエピクロルヒドリンの反応により得られる脂肪族エポキシ樹脂；ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸又はフタル酸と、エピクロルヒドリン又は2-メチルエピクロルヒドリンと

の反応により得られるグリシジルエステル系エポキシ樹脂；ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール等のアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン系エポキシ樹脂；イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られる複素環式エポキシ樹脂及びこれらの変成エポキシ樹脂を挙げることができる。これらエポキシ樹脂の数平均分子量は、通常 300～100000 程度、好ましくは 500～10000 程度、エポキシ当量は、通常 100～10000 程度、好ましくは 150～1000 程度である。本発明では、これらのエポキシ樹脂を 1 種単独で又は 2 種以上併用できる。

上記に示したエポキシ樹脂の中でも、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、4, 4' - ビス (2, 3 - エポキシプロポキシ) - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェニル等のアルキル置換ビフェノール型エポキシ樹脂、トリス (ヒドロキシフェニル) メタン型エポキシ樹脂等が好適である。これらの好ましいエポキシ樹脂を用いた場合、耐熱衝撃性及び耐湿性に特に優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

これらの好ましいエポキシ樹脂は、単独で使用するのが最もよいが、経済性等の観点から、上記好ましいエポ

キシ樹脂と他のエポキシ樹脂とを混合して使用してもよい。この場合、上記好ましいエポキシ樹脂は、使用されるエポキシ樹脂全量に対し通常50重量%以上がよい。

#### (B) 成分

5 エポキシ樹脂の硬化剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物、芳香族アミン化合物、酸無水物、ユリア樹脂、メラミン樹脂等が知られているが、本発明ではポットライフ等の観点から、(B)成分としてフェノール性水酸基を有する化合物、ユリア樹脂及びメラミン樹脂を使用する。また、(B)成分としてフェノール性水酸基を有する化合物、ユリア樹脂及びメラミン樹脂を使用した場合に、これら(B)成分と(C)成分の架橋フェノキシホスファゼン化合物との相乗作用により、エポキシ樹脂組成物を成形して得られる成形体に優れた耐湿性等の性能を賦与することができる。

本発明において用いられる(B)成分のフェノール性水酸基を含有する化合物としては、(A)成分に対して硬化剤として作用するものである限り、公知のフェノール性水酸基を有する化合物を広く使用できる。

20 ユリア樹脂及びメラミン樹脂としては、(A)成分に対して硬化剤として作用するものである限り、公知のユリア樹脂及びメラミン樹脂を広く使用できる。

本発明では、耐湿性等の観点から、(B)成分としてフェノール性水酸基を有する化合物を用いるのが好ましい。

このようなフェノール性水酸基を有する化合物としては、代表的なものとしてはフェノール樹脂が挙げられる。フェノール樹脂は、レゾール型フェノール樹脂とノボラック型フェノール樹脂とに大別される。これらのフェノール樹脂は、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類又は $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオニカルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド類とを縮合させて得られる樹脂である。

本発明では、ポリパラビニルフェノール樹脂、フェノール類とジメトキシパラキシレンから合成されるキシリレン基を有するフェノール・アラルキル樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン縮合物等の樹脂もフェノール樹脂に包含される。

上記フェノール樹脂の中でも、ノボラック型フェノール樹脂が好ましく、その中でもフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が特に好ましい。

(A) 成分及び(B) 成分の配合割合は限定されるものではないが、(B) 成分が(A) 成分に対して硬化剤として作用し得る量の範囲内で(B) 成分を配合するのがよい。

5 例えれば、(A) 成分のエポキシ樹脂と(B) 成分のフェノール性水酸基を有する化合物の当量比((B) の水酸基数／(A) のエポキシ基数)は、限定されるものではないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.7～1.3程度の範囲に設定することが好ましい。

#### 10 (C) 成分

本発明において難燃剤として用いられる(C) 成分の架橋フェノキシホスファゼン化合物としては、公知のものを広く使用することができる。

また、本発明者等が合成した下記に示す架橋フェノキシホスファゼン化合物を用いることができる。このような架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上記一般式(1)で表される環状フェノキシホスファゼン及び一般式(2)で表される直鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のホスファゼン化合物が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び一般式(3)で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により

架橋されてなる化合物であつて、(a) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b) フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び／又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、且つ(c) 分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物である。

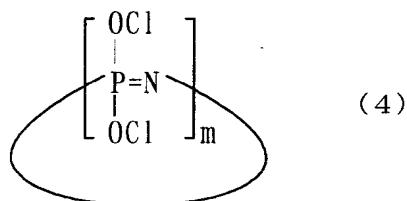
本発明では、上記の分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物を用いるのが  
10 好ましい。

本発明において、「分子中にフリーの水酸基を有しない」ということは、分析化学便覧(改訂第3版、日本分析化学会編、丸善(株)、1981年)第353頁に記載の無水酢酸とピリジンによるアセチル化法に従って定量した場合に、フリーの水酸基量が検出限界以下であることを意味する。ここで検出限界とは、試料(本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物)1g当たりの水酸基当量としての検出限界であり、より具体的には $1 \times 10^{-6}$ 水酸基当量/g以下である。

20 尚、上記のアセチル化方法で本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物を分析すると、残留する原料フェノールの水酸基の量も加算されるが、原料フェノールは高

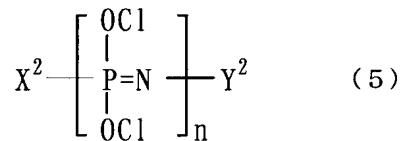
速液体クロマトグラフィーによって定量できるので、架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフリーの水酸基のみを定量することができる。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、例え  
5 ば一般式（4）



[式中 m は前記に同じ。]

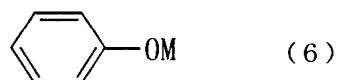
10 で表される環状ジクロルホスファゼン及び一般式（5）



[式中 X^2 は基 - N = P C 1\_3 又は基 - N = P (O) C 1 を示し、 Y^2 は基 - P C 1\_4 又は基 - P (O) C 1\_2 を示す。]

15 n は前記に同じ。]

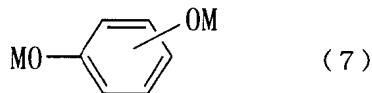
で表される直鎖状ジクロルホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式（6）



20

[式中 M はアルカリ金属を示す。]

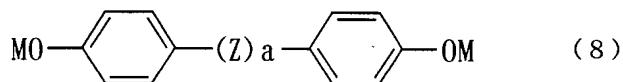
で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式（7）



[式中Mは前記に同じ。]

で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式

5 (8)



[式中Z、a及びMは前記に同じ。]

で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より

10 選ばれる少なくとも1種のジフェノラートとの混合物を  
反応させ（第一工程）、次いで得られる化合物に上記アルカリ金属フェノラートを更に反応させる（第二工程）  
ことにより製造される。

上記の製造法において、原料の一つとして使用される、  
15 一般式（4）及び一般式（5）で表されるジクロルホス  
ファゼン化合物は、例えば、特開昭57-87427号  
公報、特公昭58-19604号公報、特公昭61-  
1363号公報、特公昭62-20124号公報、H. R.  
Allcock著、“Phosphorus-Nitrogen Compounds”,  
20 Academic Press, (1972), J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West著、  
“Inorganic Polymers” Prentice-Hall International,  
Inc., (1992)等に記載の公知の方法に従って製造できる。

その一例を示せば、まずクロルベンゼンやテトラクロルエタン中で、塩化アンモニウムと五塩化リン（又は塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素）とを、120～130℃程度で反応させて、脱塩酸化することで、mが5～3～25である一般式（4）で表されるジクロルホスファゼン化合物やnが3～25である一般式（5）で表されるジクロルホスファゼン化合物が製造できる。これらのジクロルホスファゼン化合物（ジクロルホスファゼンオリゴマー）は、通常混合物として得られる。

10 またこのようにして得られた環状及び鎖状のジクロルホスファゼンオリゴマー混合物から、蒸留又は再結晶により、ヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼン及びデカクロルシクロペンタホスファゼン等の環状のジクロルホスファゼン化合物や、ヘキサクロルシクロトリホスファゼンを220～250℃に加熱し、開環重合することにより、nが25～10000である一般式（5）で表されるジクロルホスファゼン化合物を製造することができる。

上記で製造されるジクロルホスファゼン化合物は、環状及び鎖状のジクロルホスファゼンとを混合したまま、又は分離して各々単独で用いてもよい。

一般式（6）で表されるアルカリ金属フェノラートと

しては、従来公知のものを広く使用でき、例えばナトリウムフェノラート、カリウムフェノラート、リチウムフェノラート等を挙げることができる。これらアルカリ金属フェノラートは1種を単独で使用でき又は2種以上を  
5併用できる。

一般式(7)で表されるアルカリ金属ジフェノラートにおいて、2つの基-O-M(Mは上記に同じ)は、オルト、メタ又はパラのいずれの位置関係にあってもよい。該アルカリ金属ジフェノラートの具体例としては、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール等のアルカリ金属塩を挙げができる。これらの中でも、ナトリウム塩及びリチウム塩が好ましい。該アルカリ金属ジフェノラートは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。  
10  
15

一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートとしては、例えば、4,4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノール-A)、4,4'-スルホニルジフェノール(ビスフェノール-S)、4,4'-チオジフェノール、4,4'-オキシジフェノール、4,4'-ジフェノール等のアルカリ金属塩等を挙げができる。これらの中でも、ナトリウム塩及びリチウム塩が好ましい。該アルカリ金属ジフェノラートは、1種  
20

を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

本発明では、一般式(7)で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートをそれぞれ単独で使用してもよいし、これらを混合して使用してもよい。

本発明の製造法の第一工程においては、ジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートとの反応により全て消費されないように、即ちジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートとの反応によっても尚残存しているように、アルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートの使用量を調節することが望ましい。これにより、アルカリ金属ジフェノラートの両-O M基(Mは前記に同じ)がジクロルホスファゼン化合物のリン原子に結合する。第一工程では、アルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートの使用量は、ジクロルホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、両フェノラートの合計量で通常0.05～0.9当量程度、好ましくは0.1～0.8当量程度とすればよい。

本発明の製造法の第二工程においては、上記第一工程で生成する化合物中の塩素原子及びフリーの水酸基が全

てアルカリ金属フェノラートとの反応によって全て消費されるように、アルカリ金属フェノラートの使用量を調節することが望ましい。本発明では、アルカリ金属フェノラートの使用量は、ジクロルホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、通常 1 ~ 1.5 当量程度、好ましくは 1 ~ 1.2 当量程度とすればよい。

本発明では、アルカリ金属フェノラート（第一工程及び第二工程で用いる合計量）とアルカリ金属ジフェノラートとの使用割合（アルカリ金属ジフェノラート／アルカリ金属フェノラート、モル比）は、通常 1 / 200 ~ 1 / 4 程度、好ましくは 1 / 20 ~ 1 / 6 程度とすればよい。

第一工程及び第二工程の反応は、各々通常室温 ~ 150°C 程度、好ましくは 80 ~ 140°C 程度の温度下に行われ、通常 1 ~ 12 時間程度、好ましくは 3 ~ 7 時間程度で終了する。第一工程及び第二工程の反応は、いずれも、通常ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等の有機溶媒中にて行われる。

上記反応により製造される本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、洗浄、濾過、乾燥等の通

常の単離方法に従い、反応混合物から容易に単離、精製できる。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、分解温度が250～350℃の範囲内にある。

5 また、本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有割合は、一般式(1)の環状フェノキシホスファゼン及び／又は一般式(2)の直鎖状フェノキシホスファゼン中の全フェニル基の総数を基準に  
50～99.9%であり、好ましくは70～90%である。  
10

上記一般式(2)におけるnは3～1000の整数であるのが好ましい。

尚、一般式(2)における末端基X<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>は反応条件等により変化し、通常の反応条件で、例えば非水の系  
15 で温とてな反応を行った場合には、X<sup>1</sup>が  
—N=P(OPh)<sub>3</sub>、Y<sup>1</sup>が—P(OPh)<sub>4</sub>の構造となり、水分もしくはアルカリ金属水酸化物が反応系内に存在するような反応条件で又は転移反応が生じるような過  
酷な反応条件で反応を行った場合には、X<sup>1</sup>が  
20 —N=P(OPh)<sub>3</sub>、Y<sup>1</sup>が—P(OPh)<sub>4</sub>の構造の他に、X<sup>1</sup>が—N=P(OOPh)、Y<sup>1</sup>が  
—P(O)(OPh)<sub>2</sub>の構造のものが混在する状態とな

る。

本発明における（C）成分である架橋ホスファゼン化合物の配合量は、上記（A）、（B）及び（C）成分の合計量に対して、0.01～30重量%の範囲内であることが必要である。5 （C）成分である架橋ホスファゼン化合物の配合量が0.01重量%より少ない場合は難燃効果が発揮されず、逆に30重量%を超えた場合は物性の低下を引き起こす。本発明では、（C）成分である架橋ホスファゼン化合物の配合量は、上記（A）、（B）及び（C）成分の合計量に対して、0.1～25重量%の範囲、特に1～20重量%の範囲とするのが好ましい。10 15

本発明においては、（C）成分の特定の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、塩素及び臭素等のハロゲンを含まず、ジヒドロキシ化合物の片端ヒドロキシ基を実質的に有していないことから、分解又は燃焼する際に、ハロゲン化水素等の生物に対する有害ガスや煙を発生することがない。

また、本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物を配合することにより、エポキシ樹脂組成物及び成形体に20 優れた難燃性を付与できる。

また、本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物を配合することにより、半導体等の電子部品用素子の封止

材料に要求される優れた耐熱性、耐ハンダクラック性、耐熱衝撃性、耐湿性等を備えたエポキシ樹脂組成物が得られる。

#### (D) 成分

5 本発明では、充填剤としては吸湿性低減及び強度向上の観点から無機充填剤粉末を用いることが必要である。本発明における(D)成分の無機充填剤粉末としては、電子部品用エポキシ樹脂組成物に通常配合されている無機充填剤粉末を使用できる。

10 このような無機充填剤粉末としては、例えば溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化ホウ素、酸化ベリリウム、ジルコニア、チタンホワイト、クレー、マイカ、タルク等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ等が挙げられる。これらは1種単独で又は2種以上混合して用いられる。

15 粉体の平均粒径は、通常 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。また、ビーズの平均粒径は、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、特に好ましくは $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度である。

20 無機充填剤粉末の配合量は、吸湿性、線膨張係数の低減、強度向上等の観点から、エポキシ樹脂組成物全量中

に、通常 60～98 重量%、好ましくは 70～95 重量% である。

上記の無機充填剤の中で、線膨張係数低減の観点からは溶融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好みしく、無機充填剤の形状は成形時の流動性及び金型摩耗性の点からビーズが好みしい。  
5

#### その他の添加剤

本発明の樹脂組成物には、(A) 成分と(B) 成分との硬化反応を促進させるために、硬化促進剤を配合する  
10 ことができる。

硬化促進剤としては、公知の硬化促進剤を広く使用することができる。このような硬化促進剤としては、例えば、ジシクロアミジン及びその塩、第3級アミン、イミダゾール、第4級アンモニウム塩、有機ホスフィン、テトラフェニルボロン塩等が挙げられる。  
15

ジシクロアミジン及びその塩としては、例えば、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7,1,5-ジアザビシクロ(3,4,0)ノネン-5 等のジシクロアミジン及びこれらのフェノール塩、オクチル塩、  
20 オレイン酸塩等が挙げられる。

第3級アミンとしては、例えば、トリエタノールアミン、テトラメチルブタンジアミン、テトラメチルペンタ

ンジアミン、テトラメチルヘキサンジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリン、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノペンタノール等のオキシアルキルアミン、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等が挙げられる。

イミダゾールとしては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシリイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-プロピル-2-イチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-アジン-2-メチルイミダゾール、1-アジン-2-ウンデシルイミダゾール等が挙げられる。

第4級アンモニウム塩としては、例えば、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリメチルドデシルアンモニウムクロラ

イド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ベンジルメチルパルミチルアンモニウムクロライド、アリルドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベ  
ンジルジメチルテトラデシルアンモニウムアセテート等  
5 が挙げられる。

有機ホスフィンとしては、例えば、トリブチルホスフ  
10 イン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホス  
フィン等が挙げられる。

テトラフェニルボロン塩としては、例えば、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリエチルア  
ミンテトラフェニルボレート、N-メチルモルホリンテ  
15 トフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾ  
ールテトラフェニルボレート、2-エチル-1,4-ジメ  
チルイミダゾールテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等が挙げられる。

これら硬化促進剤の中で、有機ホスフィン、テトラフェニルボロン塩等が好ましく、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、トリエチルアミンテトラフェニルボレート等が特に好ましい。

本発明においては、エポキシ樹脂組成物の性能を阻害しない範囲で、その他の添加剤を更に配合することができる。例えば、天然ワックス類（例えばカルナバワックス等）、合成ワックス類、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、酸アミド、エステル類、パラフィン類等の離型剤；塩素化パラフィン、ブロム化トルエン、ヘキサブロムベンゼン、三酸化アンチモン等の難燃剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤；エポキシシラン、アミノシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、アルキルシラン、有機チタネート、アルミニウムアルコレート等のカップリング剤等を適宜添加配合することができる。

更に、本発明の樹脂組成物の性能を阻害しない範囲で、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及び硼酸亜鉛等から選ばれた少なくとも1種の難燃剤を併用することもできる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、纖維状物を配合することができる。纖維状物が配合されたエポキシ樹脂組成物は、纖維強化プラスチックとして使用できる。

纖維状物としては特に制限されず、公知のものをいずれも使用できるが、例えば、アルミナ纖維、炭素纖維、炭化珪素纖維、窒化珪素纖維、ガラス纖維、チタン酸カリウム纖維、チタン酸ナトリウム纖維、ワラストナイト、

二酸化チタン纖維、ホウ酸マグネシウム纖維、ホウ酸アルミニウム纖維等の無機纖維、アラミド纖維、ポリビニルアルコール纖維、ポリアクリロニトリル纖維、ポリエステル纖維、ポリオレフィン纖維、ポリアリレート纖維、  
5 超高分子量ポリエチレン纖維等の有機合成纖維等を挙げ  
ることができる。これら纖維状物は、1種を単独で又は  
2種以上を混合して使用できる。

これらの纖維状物を、綾織、平織、朱子織等の織布、  
不織布、抄造シート等のシート状に加工し、これに本發  
10 明のエポキシ樹脂組成物を含浸させて種々の用途に用い  
てもよい。また、紙に本發明のエポキシ樹脂組成物を含  
浸させて用いてもよい。

更に本發明では、本發明のエポキシ樹脂組成物には、  
板状、纖維状及び粉末状の導電性無機物質の1種又は2  
15 種以上、板状、纖維状及び粉末状の誘電性無機物質の1  
種又は2種以上等が含まれていてもよい。これらの無機  
物質を配合することにより、導電性又は誘電性を有する  
機能性材料として使用することができる。

本發明における樹脂組成物は、各種原材料を均一に分  
20 散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製  
できるが、一般的な手法として、所定の配合量の原材料  
をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロー

ル、押出機等によって溶融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、従来のエポキシ樹脂と同様の形態、例えば、成形物、ペースト、溶液等の形態で、封止材、絶縁材、補強材、保護材、被覆材、断熱材、防音材、接着剤、塗料等として使用できる。  
5

本発明のエポキシ樹脂組成物は、従来から知られている実質的に全ての電子部品用途に適用できるが、特に、半導体等の電子部品用素子の封止材、配線板の基板材料  
10 等の用途が好ましい。

本発明の樹脂組成物を用いて電子部品用素子、例えば  
I C 素子等を封止するに当たっては、従来より公知の方法を広く採用することができる。例えば、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリ  
15 コンウエハ等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の I C 素子を実装し、予め形成されている回路パターンに接続し、必要な部分を本発明の樹脂組成物の溶液又はペーストで封止すること  
20 により、電子部品を製造することができる。

実装方法としては特に制限はなく、例えば、リードフレームパッケージ、面実装パッケージ〔S O P (small

outline package)、S O J (small outline j-leaded package)、Q F P (quad flat package)、B G A (ball grid array) 等]、C S P (chip size/scale package) 等の方法が採用できる。

5 回路パターンとの接続方法も特に制限されず、例えば、ワイヤボンディング、T A B (tape automated bonding) 接続、フリップチップ接続等の公知の方法が採用できる。

封止方法としては低圧ransファー成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法、注型法等を用いてもよい。この際、素子を実装する支持部材の種類、実装する素子の種類、実装方法、接続方法、封止方法等の各種の条件に応じて、本発明の樹脂組成物の組成を適宜変更することができる。

15 また、支持部材に I C 素子、ハンダボール、リードフレーム、ヒートスプレッダー、スティフナ等の部品を実装するために、本発明の樹脂組成物を接着剤として用いてもよい。

更に本発明の樹脂組成物を予めフィルム状に成形し、  
20 このフィルムを、例えば二次実装用封止材として用いる  
こともできる。

このような方法で製造される電子部品としては、例え

ば、テープキャリアにバンプで接続した半導体チップを、本発明の樹脂組成物で封止したT C P (tape carrier package) を挙げることができる。また、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤーボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、集積回路、大規模集積回路、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等を、本発明の樹脂組成物で封止したC O B モジュール、ハイブリッド I C 、マルチチップモジュール等を挙げができる。

本発明の樹脂組成物を配線板用の基板材料として用いる場合も、従来より公知の方法と同様に実施すればよい。例えば、紙、ガラス纖維布やアラミド纖維布等の基材に含浸させてプリプレグを製造し、このプリプレグを配線板用の基板材料とすればよい。また、本発明の樹脂組成物をフィルム状に成形し、このフィルムを配線板用の基板材料として用いることもできる。この時、導電性物質や誘電性物質を配合すれば、導電性層、異方導電性層、導電率制御層、誘電性層、異方誘電性層、誘電率制御層等の機能性膜とすることもできる。更に、樹脂製バンプやスルーホール内側に形成する導電性層として用いることもできる。

プリプレグやフィルムを積層して配線板を製造する際に、本発明の樹脂組成物を接着剤として用いることもできる。この時にも、フィルム化する場合と同様に、導電性無機物質、誘電性無機物質等が含まれていてもよい。

5 本発明では、本発明の樹脂組成物を基材に含浸させてなるプリプレグ及び本発明の樹脂組成物を成形してなるフィルムからなる群から選ばれた少なくとも1種のみで配線板を製造してもよいし、これらと従来の配線板用プリプレグ及びフィルムからなる群から選ばれた少なくとも1種とを併用してもよい。

配線板としては特に制限されず、例えば、リジットタイプやフレキシブルタイプのものであってもよいし、形状もシート状やフィルム状から板状のものまで適宜選択できる。より具体的には、例えば、銅張積層板、コンポジット銅張積層板、フレキシブル銅張積層板、ビルドアップ型多層プリント配線板、フレキシブルプリント配線板、キャリア付き樹脂フィルム、ボンディングシート等を挙げることができる。

20 本発明の樹脂組成物は、各種電子部品において、パターン形成用インク等として用いることができる。特に配線板用に好適であるが、それ以外にも、例えば、TFT液晶、エレクトロルミネッセンス等を挙げることができ

る。

本発明のエポキシ樹脂組成物の上記以外の電子部品用  
途は、次の通りである。

コネクタ、リレー、コンデンサ、スイッチ、コイルボ  
5 ピン、偏向ヨーク、CCD（電荷結合素子）、LED  
(発光ダイオード) 等の電気・電子・通信機器の機構部  
品の一部又は全部を構成する材料。

電池、トランス、モーター、アンテナコイル等の絶縁  
材料。

10 液晶ディスプレイ、ELディスプレイ、プラズマディ  
スプレイ、アクティブマトリクス液晶ディスプレイ等の  
各種ディスプレイ、フォトカプラ、オプトアイソレータ  
一等の光結合半導体装置の機構部品の一部又は全部を構  
成する材料。機構部品としては、例えば、偏向板、ガラ  
15 ス基板、電極基板、配向膜、液晶層、フィルター、反射  
板、基板用導電性層、電極用導電性層、バリア層等を挙  
げることができる。

スマートカード、スマートタグ等の各種ICカードの  
一部又は全部を構成する材料。

20 更に本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記した電子部  
品の材料としてだけではなく、エポキシ樹脂が使用され  
る各種用途において、従来のエポキシ樹脂と同様に使用

できる。具体的には、電気・電子・通信機器、精密機器、輸送機器、製造機器、家庭用品、土木建築資材等の用途を挙げることができる。より具体的には、次の通りである。

5 電気・電子・通信機器分野：

プリンタ、コンピュータ、ワードプロセッサー、キーボード、小型情報端末機（PDA）、電話機、携帯電話、ファクシミリ、複写機、電子式金銭登録機（ECR）、電卓、電子手帳、電子辞書等のOA機器、洗濯機、冷蔵庫、炊飯器、掃除機、電子レンジ、照明器具、エアコン、アイロン、こたつ等の家電製品、テレビ、チューナー、VTR、ビデオカメラ、カムコーダー、デジタルスチルカメラ、ラジカセ、テープレコーダー、MDプレーヤー、CDプレーヤー、DVDプレーヤー、LDプレーヤー、  
15 HDD（ハードディスクドライブ）、スピーカー、カーナビゲーション、液晶ディスプレイとそのドライバー、ELディスプレイ、プラズマディスプレイ等のAV製品等のハウジング、機構部品や構造部品の一部又は全部を構成する材料。電線、ケーブル等の被覆材。抵抗、サ  
20 モスタッフ、温度ヒューズ等の電気素子を収納するためのケース、モーター用ベアリング、スペーサー、ドットプリンター用ワイヤーガイド等の摺動部品の一部又は全

部を構成する材料。

精密機器分野：

時計、顕微鏡、カメラ等のハウジング、機構部品や構造部品の一部又は全部を構成する材料。

5 輸送機器分野：

ヨット、ボート等の船舶、電車、自動車、自転車、オートバイ、航空機等の車体、機構部品や構造部品（フレーム、パイプ、シャフト、コンバーチブルトップ、ドアトリム、サンバイザー、ホイールカバー、吊り手、吊り手帯等）の一部又は全部を構成する材料、各種輸送機器の内装部品（アームレスト、パッケージトレイ、サンバイザー、マットレスカバー等）の一部又は全部を構成する材料。

製造機器分野：

15 ロボットアーム、ロール、ロール軸、スペーサー、インシュレータ、ガスケット、スラストワッシャー、ギヤ、ボビン、ピストン部材、シリンド部材、ブーリー、ポンプ部材、軸受け、軸部材、板バネ、ハニカム構造材、マスキング治具、分電盤、防水パン等の機構部品や構造部品の一部又は全部を構成する材料、水槽、浄化槽、ロータンク等の工業用タンク類やパイプ類、樹脂型、ヘルメット等の一部又は全部を構成する材料。

家庭用品分野：

バトミントンやテニスのラケットフレーム、ゴルフクラブのシャフトやヘッド、ホッケーのスティック、スキーポールや板、スノーボード板、スケートボード板、  
5 釣竿ロッド、バット、テントの支柱等のスポーツ・レジャー用品、浴槽、洗面器、便器、これらの付属品等の衛生機器、シート、バケツ、ホース等の一部又は全部を構成する材料。家具の天板やテーブル等の表面に設けられる耐熱積層体材料。家具、キャビネット等の化粧材。

10 土木建築資材分野：

各種建造物の内外装材、屋根材、床材、壁紙、窓ガラス、窓ガラスのシーリング材、コンクリート構造建築物（コンクリート製橋脚、コンクリート製支柱等）やコンクリート構造物（コンクリート製柱、壁面、道路等）の  
15 補強材、下水管等の管路補修材。

その他、本発明の樹脂組成物からなるフィルムや容器等を、食品資材、農林水産資材、医療用品等に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

20 次に実施例及び比較例を掲げて本発明をより一層明らかにするが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の例では特に断りがない限り、

「部」は重量部を、「%」は重量%を意味する。また、「-Ph-」はフェニレン基を、「Ph」はフェニル基を意味する。

以下の実施例及び比較例においては次に示す材料を用いた。

(1) エポキシ樹脂

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂：エポキシ当量200、軟化点67°C（エピコート180S65、油化シェルエポキシ（株）製）

アルキル置換ビフェノール型エポキシ樹脂(4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5' -テトラメチルビフェニル)：エポキシ当量188、融点106°C

(2) フェノール性水酸基を含有する化合物

ノボラック型フェノール樹脂：水酸基当量106、軟化点83°C

フェノール・アラルキル樹脂（三井化学製；ミレックスXL-225）：水酸基当量167、軟化点70°C

(3) ホスファゼン化合物：下記の合成例1～合成例4に示す架橋又は非架橋フェノキシホスファゼン化合物。

合成例 1

パラフェニレンによる架橋構造を有するフェノキシホス

ファゼン化合物（以下、「FR-1」と略す。）の合成

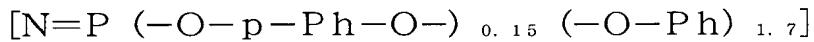
1. 1 モル（103.5 g）のフェノール、1. 1 モル（44.0 g）の水酸化ナトリウム、水 50 g 及びトルエン 500 ml の混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。

前記反応と並行し、2リットル四つ口フラスコに  
0. 15 モル（16.5 g）のハイドロキノン、1. 0 モル（94.1 g）のフェノール、1. 3 モル（31.1 g）の水酸化リチウム、水 52 g 及びトルエン 600 ml の混合物を入れ、加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ハイドロキノンとフェノールのリチウム塩のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液にジクロルホスファゼンオリゴマー（3量体 72%、4量体 15%、5量体及び6量体 8%、7量体 3%、8量体以上 2% の混合物）1. 0 ユニットモル（115.9 g）を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g を、攪拌下で 30°C 以下で滴下した後、110°C で 4 時間攪拌反応した。次に、先に調製したナトリウムフェノラートのトルエン溶液を攪拌下で添加した後、110°C で 8 時間反応を継続した。

反応終了後、反応混合物を 3% 水酸化ナトリウム水溶

液 1 . 0 リットルで 3 回洗浄し、次に、水 1 . 0 リットルで 3 回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた生成物を 80 °C、266 Pa 以下で濃縮乾固して、211 g の白色粉末を得た。

5 上記で得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物の加水分解塩素は 0 . 01 % 以下であり、リン含有率並びに C H N 元素分析値より最終物の組成は、



であった。

10 重量平均分子量 ( $M_w$ ) はポリスチレン換算 (G P C 分析による) で 1100 であり、T G / D T A 分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は、306 °C、5 % 重量減少温度は 311 °C であった。

またアセチル化法によって残存ヒドロキシ基の定量を行った結果、検出限界 (サンプル 1 g 当たりのヒドロキシ当量として :  $1 \times 10^{-6}$  当量 / g 以下) 以下であった。

#### 合成例 2

2 , 2 - ビス (p - オキシフェニル) イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物 (以下、「F R - 2」と略す。) の合成

フェノール 0 . 7 モル (65.9 g) 及びトルエン 500 ml を 1 リットル四つ口フラスコに入れ、攪拌下、

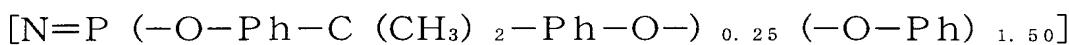
内部の液温を25℃に保ちつつ、金属ナトリウム0.65グラム原子(14.9g)を細かく裁断して投入した。投入終了後77～113℃で金属ナトリウムが完全に消失するまで8時間攪拌を続けた。

5 前記反応と並行し、ビスフェノール-A 0.25モル(57.1g)、フェノール1.1モル(103.5g)及びテトラヒドロフラン(THF)800mlを3リットル四つ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を25℃に保ちつつ、金属リチウム1.6グラム原子(11.1g)を細かく裁断して投入した。投入終了後、61～68℃で金属リチウムが完全に消失するまで、8時間攪拌を続けた。このスラリー溶液にジクロルホスフアゼンオリゴマー(3量体72%、4量体15%、5量体及び6量体8%、7量体3%、8量体以上2%の混合物)1.0ユニットモル(115.9g)を含む30%クロルベンゼン溶液386gを攪拌下、内部の液温を20℃以下に保ちつつ、1時間かけて滴下した後、80℃で4時間反応した。次いで攪拌下、内部の液温を20℃に保ちつつ、別途調製したナトリウムフェノラート溶液を1時間かけて添加した後、80℃で10時間反応した。

反応終了後、反応混合物を濃縮しTHFを除き、新た

にトルエン 1 リットルを添加した。このトルエン溶液を  
2 % NaOH 1 リットルで 3 回洗浄し、次に、水 1 リ  
ットルで 3 回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。  
得られた生成物を 80 °C、266 Pa 以下で濃縮乾固し  
て、230 g の白色粉末を得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物の  
加水分解塩素は 0.01 % 以下であり、リン含有率並び  
に C H N 元素分析値より最終物の組成は、



であった。

重量平均分子量 ( $M_w$ ) はポリスチレン換算 (GPC  
分析による) で 1140 であり、TGA / DTA 分析では  
明確な融点は示さず、分解開始温度は 310 °C、5 % 重  
量減少温度は 315 °C であった。

また、アセチル化法によって残存ヒドロキシル基の定  
量を行った結果、検出限界 (サンプル 1 g 当たりのヒド  
ロキシル当量として:  $1 \times 10^{-6}$  当量 / g 以下) 以下で  
あった。

### 合成例 3

4, 4-スルホニルジフェニレン (ビスフェノール-S  
残基) による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン  
(以下、「FR-3」と略す。) の合成

フェノール 0.4 モル (37.6 g) 及びテトラヒドロフラン (T H F) 500 ml を 1 リットル四つ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を 25 °C に保ちつつ、金属ナトリウム 0.45 グラム原子 (9.2 g) を細かく裁断して投入した。投入終了後 65 ~ 72 °C で金属ナトリウムが完全に消失するまで 5 時間攪拌を続けた。

前記反応と並行し、1 リットルの四つ口フラスコで、フェノール 1.70 モル (160.0 g) とビスフェノール-S 0.05 モル (12.5 g) を T H F 500 ml に溶解し、25 °C 以下で金属ナトリウム 1.8 グラム原子 (41.4 g) を投入し、投入終了後 1 時間かけて 61 °C まで昇温、61 °C ~ 68 °C で 6 時間攪拌を続け、ナトリウムフェノラート混合溶液を調製した。この溶液をジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 72%、4 量体 15%、5 量体及び 6 量体 8%、7 量体 3%、8 量体以上 2% の混合物) 1.0 ユニットモル (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g に、25 °C 以下の冷却・攪拌下で滴下後、71 ~ 73 °C で 5 時間攪拌反応した。

次に、先に調製したナトリウムフェノラート混合溶液を滴下した後、71 ~ 73 °C で 10 時間反応を継続した。反応終了後、反応混合物を濃縮し、クロルベンゼン

500 ml に再溶解した後、5% NaOH 水洗浄を3回、  
5% 硫酸洗浄、5% 重曹水洗浄、水洗3回を行い、  
266 Pa 以下で濃縮乾固して白色固体 220 g を得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物の  
5 加水分解塩素は0.01% 以下であり、燐含有率並びに  
C H N 元素分析値より、この物の組成はほぼ  
[N=P (-O-Ph-SO<sub>2</sub>-Ph-O-) <sub>0.05</sub> (-O-Ph) <sub>1.90</sub>]  
と決定した。

重量平均分子量 ( $M_w$ ) はポリスチレン換算で  
10 1070 あり、TG/DTA 分析による融解温度 (T<sub>m</sub>) は 103 °C、分解開始温度は 334 °C、5% 重量減少温度は 341 °C であった。

また、アセチル化法によって残存ヒドロキシ基の定量を行った結果、検出限界 (サンプル 1 g 当たりのヒドロキシ当量として:  $1 \times 10^{-6}$  当量/g 以下) 以下であった。

#### 合成例 4

フェノキシホスファゼン ([N=P (-O Ph)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 及び [N=P (-O Ph)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> の混合物、以下「FR-  
20 4」と略す。) の合成

H. R. Allcock著、"Phosphorus-Nitrogen Compounds", Academic Press, (1972), 151に記載されている方法に従い、

F R - 4 を製造した。

即ち、ジクロルホスファゼンオリゴマー（3量体62%、4量体38%の混合体）1.0ユニットモル（115.9g）を含む20%クロルベンゼン溶液5580gに、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を攪拌下で添加した後、110°Cで10時間反応した。生成物の残存塩素量は、<0.01%で、以下の化合物であることを確認した。



#### 10 実施例 1 ~ 6

エポキシ樹脂、フェノール性水酸基を含有する化合物、架橋フェノキシホスファゼン化合物（合成例1~3で示される化合物、F R - 1 ~ 3）、溶融シリカ（平均粒径17.5 μm、比表面積1.5 m<sup>2</sup>/gの破碎状シリカ）、15 トリフェニルホスフィン、カルナバワックス、カーボンブラック及びマーグリシドキシプロピルトリメトキシラン（カップリング剤）を表1に示す重量比で配合して本発明のエポキシ樹脂組成物を製造した。

次に、本発明のエポキシ樹脂組成物について、混練温度80~90°C、混練時間10分の条件でロール混練を行い、実施例1~6の成形材料を作製した。

比較例1及び2

難燃剤として非架橋フェノキシホスファゼン化合物（合成例4で示される化合物、FR-4）を使用した以外は実施例と同様に、表1に示す配合で比較例1及び2の成形材料を作製した。

### 5 比較例3

難燃剤として縮合磷酸エステル（CR-741、大八化学工業（株）製、以下、FR-5と略す。）を使用した以外は実施例と同様に、表1に示す配合で比較例3の成形材料を作製した。

### 10 比較例4及び5

エポキシ当量375、軟化点80℃、臭素含量4.8重量%の臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂及び三酸化アンチモンを使用した以外は実施例と同様に、表1に示す配合で比較例4、5の成形材料を作製した。

15 上記実施例及び比較例で得られた各成形材料の特性を、次に示す方法で評価した。

#### （1）熱時硬度

直径100mm、厚さ3mmの円板を成形する金型を使用し、トランスマッシュレスにて180±3℃、6.920±0.17MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、成形直後の成形品の熱時硬度をショア硬度計（Dタイプ）により求めた。尚、熱時硬度の値は数値が高いほど

良いと評価する。熱時硬度は、耐熱衝撃性の指標である。

#### (2) 吸水率

耐湿性を評価するため、吸水率を測定した。

J I S - K - 6 9 1 1に準拠した、直径 5 0 m m 、厚さ 3 m m の円板を作製し、8 5 °C 、8 5 % R H の条件で加湿を行い、所定時間後の重量変化から求めた。

#### (3) 接着性

3 0 μ m のアルミ箔上に成形材料をトランスファプレスにて 1 8 0 ± 3 °C 、6 . 9 ± 0 . 1 7 M P a 、9 0 秒の条件で成形し、その後、アルミ箔の 9 0 度方向へのピール強度を測定した。

#### (4) 難燃性

厚さ 1 / 1 6 インチ（約 1 . 6 m m ）の試験片を成形する金型を使用し、トランスファプレスにて 1 8 0 ± 3 °C 、6 . 9 ± 0 . 1 7 M P a 、9 0 秒の条件で成形材料を成形し、その後 1 8 0 ± 5 °C 、5 時間後硬化を行った。評価は U L 9 4 - V 0 試験法に従った。

U L - 9 4 の難燃性試験方法は、5 個の試験片に接炎後、消炎までの時間（1 回目）、再度接炎後消炎までの時間（2 回目）、残じん（アフターグロー）の時間及びドリップ性で評価するが、本発明では 5 個の試験片の消炎までの合計時間（2 回分）（表 1 では、1 0 （5 個 ×

2回) 試験片の燃焼時間総計(s e c)として記している)を記載した。消炎時間の合計時間が50秒以下であればV-0であると評価されるが、同じV-0であっても消炎時間の合計時間が短ければ、それだけ難燃性が高いことになる。  
5

#### (5) 高温放置特性

耐熱性を評価するため、高温放置特性を調べた。

外形サイズ $5 \times 9$  (mm)で $5 \mu\text{m}$ の酸化膜を有するシリコンサブストレート上にライン／スペースが $10 \mu\text{m}$ のアルミ配線を形成したテスト素子を使用して、部分銀メッキを施した42アロイのリードフレームに銀ペーストで接続し、サーモソニック型ワイヤボンダにより $200^{\circ}\text{C}$ で素子のボンディングパッドとインナリードをAu線にて接続した。その後、トランスマルチ成形により16ピン型DIP(Dual Inline Package)を作製し、得られた試験用ICを $200^{\circ}\text{C}$ の高温槽に保管し、所定時間毎に取り出して導通試験を行い、不良数を調べた。なお、評価用ICパッケージの成形はトランスマルチプレスにて $180 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、 $6.9 \pm 0.17 \text{ MPa}$ 、90秒の条件で成形材料を成形し、その後 $180 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、5時間後硬化を行った。  
20

得られた評価結果を表1に示す。

表 1

成分	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
(A) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	100.0	100.0	100.0	-	-	-	100.0	-	100.0	85.0	-
アルキル置換ビフェニル型エポキシ樹脂	-	-	-	100.0	100.0	100.0	-	-	-	-	85.0
臭素化ビスフエノール-A型エポキシ樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0	15.0
(B) ノボラック型フェノール樹脂	53.0	25.0	38.0	-	-	-	53.0	-	53.0	49.0	-
フェノール・アルキル樹脂	-	-	89.0	48.0	66.0	-	88.8	-	-	-	82.0
(C) 難燃剤 フェノキシヒスファゼン化合物	FR-1	37.0	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-
FR-2	-	37.0	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-
FR-3	-	-	37.0	-	35.0	-	-	-	-	-	-
FR-4	-	-	-	-	-	37.0	35.0	-	-	-	-
FR-5	-	-	-	-	-	-	-	37.0	-	-	-
三酸化アンチモン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	5.0
(D) 溶融シリカ	594.0	594.0	594.0	594.0	594.0	594.0	594.0	1322.0	594.0	501.0	1119.0
トリフェニルホスフィン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
カッティング剤	3.0	3.0	3.0	4.5	4.5	4.5	3.0	4.5	3.0	3.0	4.5
(D) 成分量 (重量%)	75.0	77.7	76.4	71.8	75.5	73.8	75.0	85.0	75.0	75.0	85.0
(C) 成分量 (重量%)	4.7	4.7	4.8	4.2	4.5	4.4	4.7	2.3	4.7	-	-
試験結果	難燃性UL94	V-0	V-0	V-0	V-0						
UL94: 10試験片の燃焼時間総計(sec)	0	0	0	0	0	0	30	28	32	20	19
熱時硬度	78	80	81	82	81	82	78	74	68	85	78
吸水率 (72 h, %)	0.08	0.07	0.06	0.05	0.06	0.04	0.26	0.18	0.41	0.29	0.2
接着性 (N/m)	350	360	365	790	790	800	350	770	290	310	710
高温放置特性	200 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
400 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10	1/10	5/10
600 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	5/10	3/10	10/10
800 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10	1/10	10/10	8/10	-

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物が配合された実施例1～6は、非架橋ホスファゼン化合物が配合された比較例1及び2、並びに縮合リン酸エステルが配合された比較例3に比し、熱時硬度が上がり、吸水率が5低く、接着強度、高温放置特性が向上している。また、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂及び三酸化アンチモンを含む比較例4、5に比し、高温放置特性が格段に向上している。

特に、実施例4～6はビフェニル骨格を有するアルキ10ル置換ビスフェノール型エポキシ樹脂を使用しているため接着性も良好である。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物が配合された実施例は、いずれも高温放置特性が良好で、難燃性にも優れている。

15

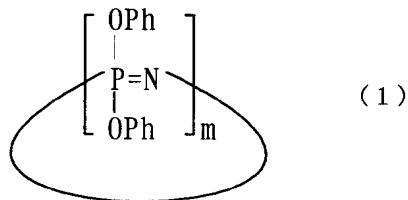
### 発明の効果

本発明のエポキシ樹脂組成物は、ハロゲンフリー及びアンチモンフリーで優れた難燃性を備えている。本発明のエポキシ樹脂組成物を用いてLSI、超LSI等の電子部品用素子を封止することにより、成形性、耐熱衝撃性等が良好であり、耐湿性、耐熱性等の長期信頼性に優れた電子部品を得ることができ、その工業的価値は非常に大きい。

## 請求の範囲

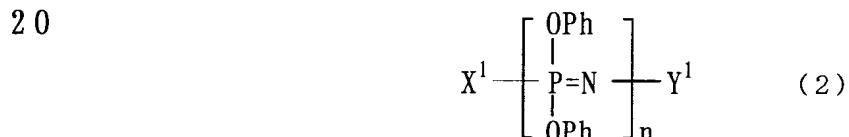
1 (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール性水酸基を含有する化合物、ユリア樹脂及びメラミン樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種、(C) 架橋フェノキシホスファゼン化合物並びに(D) 無機充填剤を必須成分とし、(C) 成分の配合量が(A)、(B) 及び(C) 成分の合計量に対して0.01~30重量%であり、且つ(D) 成分の配合量が(A)、(B)、(C) 及び(D) 成分の合計量に対して60~98重量%であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

2 (C) 成分の架橋フェノキシホスファゼン化合物が、一般式(1)



[式中mは3~25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。]

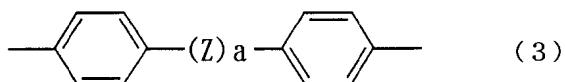
で表される環状フェノキシホスファゼン及び一般式(2)



[式中X¹は基-N=P(OPh)₃又は基

— N = P (O) O P h を示し、 Y<sup>1</sup> は基 — P (O P h)<sub>4</sub> 又は基 — P (O) (O P h)<sub>2</sub> を示す。 n は 3 ~ 1 0 0 0 0 の整数を示す。 P h は前記に同じ。 ]

で表される直鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のホスファゼン化合物が、 o — フェニレン基、 m — フェニレン基、 p — フェニレン基及び一般式 (3)



10 [式中 Z は — C (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — 、 — S O<sub>2</sub> — 、 — S — 又は — O — を示す。 a は 0 又は 1 を示す。 ]

で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の架橋基により架橋されてなる化合物であつて、 (a) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在し、 (b) フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物 (1) 及び／又は (2) 中の全フェニル基の総数を基準に 50 ~ 99.9 % であり、且つ (c) 分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物である請求の範囲第 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

3 (A) 成分のエポキシ樹脂がフェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキ

シ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A D型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、アルキル置換ビフェノール型エポキシ樹脂、フェノール型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂及びこれらの変成エポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

4 (A) 成分のエポキシ樹脂がフェノールノボラック型エポキシ樹脂及びアルキル置換ビフェノール型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第2項に記載のエポキシ樹脂組成物。

5 (B) 成分がフェノール性水酸基を有する化合物である請求の範囲第1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

6 (B) 成分のフェノール性水酸基を有する化合物がフェノール樹脂である請求の範囲第5項に記載のエポキシ樹脂組成物。

7 フェノール樹脂がフェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂からなる群より選ばれた少なく

とも 1 種である請求の範囲第 6 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

8 (B) 成分の水酸基数／(A) 成分のエポキシ基数比が 0.7 ~ 1.3 程度の範囲になるように、(A) 成分のエポキシ樹脂と (B) 成分のフェノール性水酸基を有する化合物とが配合された請求の範囲第 5 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

9 (D) 成分の無機充填剤が溶融シリカ及びアルミナからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

10 (D) 成分の無機充填剤が溶融シリカである請求の範囲第 9 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

11 請求の範囲第 1 項～第 10 項のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物からなる電子部品用素子の封止材。

12 電子部品用素子が半導体である請求の範囲第 11 項に記載の封止材。

13 請求の範囲第 1 項～第 10 項のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を封止材として用いた電子部品。